



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年 1月14日

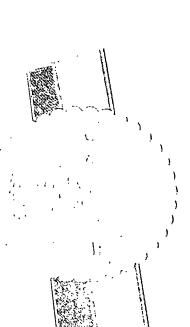
出願番号 Application Number: 特願2003-005184

[ST. 10/C]:

[JP2003-005184]

出 願 人
Applicant(s):

出光興産株式会社



PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 4日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





【書類名】

特許願

【整理番号】

IK10902

【提出日】

平成15年 1月14日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

H05B 33/00

【発明の名称】

含窒素複素環誘導体及びそれを用いた有機エレクトロル

ミネッセンス素子

【請求項の数】

12

【発明者】

【住所又は居所】

千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

【氏名】

山本 弘志

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

【氏名】

松浦 正英

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

【氏名】

池田 秀嗣

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

【氏名】

窪田 峰行

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ケ浦市上泉1280番地

【氏名】

河村 昌宏

【特許出願人】

【識別番号】

000183646

【氏名又は名称】 出光興産株式会社

【代理人】

【識別番号】

100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【選任した代理人】

【識別番号】 100081765

【弁理士】

【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0000937

【包括委任状番号】 0000761

【プルーフの要否】

要

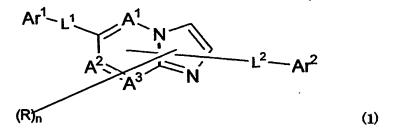
【書類名】 明細書

【発明の名称】 含窒素複素環誘導体及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される含窒素複素環誘導体。

【化1】



 $(式中、<math>A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

 Ar^1 は、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim 60$ のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim 60$ のヘテロアリール基であり、 Ar^2 は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim 60$ のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 20$ のアルコキシ基である。ただし、 Ar^1 及び Ar^2 のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 $1\sim 20$ の宿合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 $1\sim 20$ 0のモノヘテロ縮合環基である。

 L^{1} 及び L^{2} は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6 \sim 6 0 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 3 \sim 6 0 のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

Rは、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim60$ のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim60$ のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim20$ のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim20$ のアルコキシ基であり、nは $0\sim5$ の整数であり、nが 2以上の場合、複数のRは同一でも異なっていてもよく、また、隣接する複数のR基同士で結合して、炭素環式脂肪族環又は炭素環式芳香族環を形成していてもよい。)

【請求項2】 下記一般式(2)で表される含窒素複素環誘導体。 【化2】

$$Ar^{1}-L^{1}$$

$$A^{2}$$

$$A^{3}$$

$$N$$

$$N$$

$$L^{2}-Ar^{2}$$
(2)

 $(式中、<math>A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

 Ar^1 は、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim 60$ のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim 60$ のヘテロアリール基であり、 Ar^2 は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim 60$ のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim 60$ のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 20$ のアルコキシ基である。ただし、 Ar^1 及び Ar^2 のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 $1\sim 20$ 0のモノへテロ縮合環基である。

 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim 60$ のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

R'は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim60$ のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim60$ のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim20$ のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim20$ のアルコキシ基である。)

【請求項3】 下記一般式(3)で表される含窒素複素環誘導体。

【化3】

$$Ar^{1} L^{1} A^{1} N L^{2} Ar^{2}$$

$$R'' \qquad (3)$$

(式中、 $A^1 \sim A^2$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

 Ar^1 は、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim 60$ のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim 60$ のヘテロアリール基であり、 Ar^2 は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim 60$ のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 20$ のアルコキシ基である。ただし、 Ar^1 及び Ar^2 のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 $10\sim 60$ の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 $10\sim 60$ の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 $10\sim 60$ 0の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 $10\sim 60$ 0の紹合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 $10\sim 60$ 0の紹合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 $10\sim 60$ 0の紹合環基である。

 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim 60$ のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

R'及びR'は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim60$ のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim60$ のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim20$ のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim20$ のアルコキシ基であり、R'及びR'は同一でも異なっていてもよい。)

【請求項4】 前記 L^1 及び/又は L^2 が、

【化4】

からなる群から選ばれる基である請求項 $1 \sim 3$ のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体。

【請求項 5】 前記A r 1 が、下記一般式 (4) \sim (13) で表される基である請求項 1 \sim 3 のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体。

【化5】

(式中、R¹ ~ R⁹²は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数 1~20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1~20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 6~40のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 12~80のジアリールアミノ基、置換もしくは無置換の核炭素数 6~40のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 3~40のヘテロアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 18~120のジ

アリールアミノアリール基、

L³ は、単結合及び

【化6】

からなる群から選ばれる基である。)

【請求項6】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料である請求項1~ 5のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体。

【請求項7】 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、請求項1~6のいずれかに記載の含窒素複素環誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 前記含窒素複素環誘導体が、発光帯域に含有されている請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 前記含窒素複素環誘導体が、発光層に含有されている請求項7又は8に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 前記含窒素複素環誘導体が、電子注入材料及び/又は電子輸送材料として用いられている請求項7~9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】 前記含窒素複素環誘導体を含有する層が、還元性ドーパントを含有する請求項7~10のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項12】 前記還元性ドーパントが、アルカリ金属、アルカリ土類金

属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属のハロゲン化物、アルカリ金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体及び希土類金属の有機錯体の中から選ばれる少なくとも一種類である請求項11に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、含窒素複素環誘導体及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、低電圧で高い発光効率を有する有機エレクトロルミネッセンス素子、及びそれを実現する含窒素複素環誘導体に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

有機エレクトロルミネッセンス素子(以下エレクトロルミネッセンスをELと 略記することがある)は、電界を印加することより、陽極より注入された正孔と 陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を 利用した自発光素子である。イーストマン・コダック社のC. W. Tangらに よる積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告 (C.W. Tang, S.A. Vansly ke, アプライドフィジックスレターズ(Applied Physics Letters),51巻、91 3頁、1987年等)がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子 に関する研究が盛んに行われている。Tangらは、トリス(8-ヒドロキシキ ノリノールアルミニウム)を発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送 層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高める こと、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生 成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じ込めること等が挙げられ る。この例のように有機EL素子の素子構造としては、正孔輸送(注入)層、電 子輸送発光層の2層型、又は正孔輸送(注入)層、発光層、電子輸送(注入)層 の3層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では注入された正孔と 電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

例えば、特許文献1には、含窒素複素環化合物を用いた青色発光素子が開示され、特許文献2には、含窒素複素環化合物を発光材料又は正孔注入輸送材料として用いた有機EL素子が開示されている。特許文献1の発明は、430~480 nmにピーク波長をもつ青色発光が得られ、特許文献2の発明は、含窒素複素環化合物を正孔注入材料として用いた場合、電圧6Vで発光輝度500cd/m²程度、発光材料として用いた場合、電圧12Vで発光輝度2300cd/m²程度の発光が得られるが、電圧が高すぎて実用性能に劣り、さらに低電圧で、高い発光効率を有する有機EL素子が求められていた。

[0003]

【特許文献1】

特開2001-6877号公報

【特許文献2】

特開2001-35664号公報

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記の課題を解決するためなされたもので、低電圧で高い発光効率が可能な有機EL素子、及びそれを実現する含窒素複素環誘導体を提供することを目的とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】

・本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、下記一般式(1)~(3)のいずれかで表される特定の構造を有する新規な含窒素複素環誘導体を有機EL素子用材料として用い、特に電子注入/輸送材料として用いると、低電圧で高い発光効率が得られることを見出し、本発明を完成するに至った

[0006]

0

すなわち、本発明は、下記一般式(1)~(3)のいずれかで表される新規な 含窒素複素環誘導体を提供するものである。 【化7】

$$Ar^{1} L^{1}$$

$$A^{2}$$

$$A^{3}$$

$$N$$

$$N$$

$$L^{2} - Ar^{2}$$

$$R)_{n}$$

$$(1)$$

[0007]

 $(式中、<math>A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

 Ar^1 は、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim 60$ のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim 60$ のヘテロアリール基であり、 Ar^2 は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim 60$ のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 20$ のアルコキシ基である。ただし、 Ar^1 及び Ar^2 のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 $10\sim 60$ の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim 60$ のモノヘテロ縮合環基である。

 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim 60$ のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

Rは、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim60$ のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim60$ のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim20$ のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim20$ のアルコキシ基であり、nは $0\sim5$ の整数であり、nが 2以上の場合、複数の R は同一でも異なっていてもよく、また、隣接する複数の R 基同士で結合して、炭素環式脂肪族環又は炭素環式芳香族環を形成していてもよい。)

[0008]

【化8】

$$Ar^{1}-L^{1}$$

$$A^{2}$$

$$A^{3}$$

$$N$$

$$N$$

$$L^{2}$$

$$Ar^{2}$$

$$(2)$$

 $(式中、<math>A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

 Ar^1 は、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim 60$ のアリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim 60$ のヘテロアリール基であり、 Ar^2 は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim 60$ のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim 60$ のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim 20$ のアルコキシ基である。ただし、 Ar^1 及び Ar^2 のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 $10\sim 60$ の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim 60$ 0のモノヘテロ縮合環基である。

 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim 60$ のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

R'は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim60$ のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim60$ のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim20$ のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim20$ のアルコキシ基である。)

[0009]

【化9】

$$Ar^1$$
 L^1
 A^1
 R'
 R'
 R'

(3)

 $(式中、<math>A^1 \sim A^2$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。

 L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ~ 60 のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim 60$ のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

R'及びR'は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数6~60のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数3~60のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数1~20のアルコキシ基であり、R'及びR'は同一でも異なっていてもよい。)

[0010]

また、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記含窒素複素環誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機EL素子を提供するものである。

[0011]

【発明の実施の形態】

本発明の含窒素複素環誘導体は、上記一般式(1)~(3)のいずれかで表される化合物からなるものである。

- 一般式(1)において、 ${f A}^1\sim{f A}^3$ は、それぞれ独立に、窒素原子又は炭素原子である。
 - 一般式(1)において、 Ar^1 は、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim60$ の

(好ましくは核炭素数 $6\sim4~0$) アリール基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim6~0$ (好ましくは核炭素数 $3\sim4~0$) のヘテロアリール基である。

Arl の置換もしくは無置換のアリール基の例としては、フェニル基、1-ナ フチル基、2ーナフチル基、1ーアントリル基、2ーアントリル基、9ーアント リル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基 、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナ フタセニル基、9ーナフタセニル基、1ークリセニル基、2ークリセニル基、6 ークリセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフ ェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニ ルー4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル 基、m-ターフェニルー4-イル基、m-ターフェニルー3-イル基、m-ター フェニルー2ーイル基、oートリル基、mートリル基、pートリル基、pーtー プチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2 ーナフチ ル基、4ーメチルー1ーナフチル基、4ーメチルー1ーアントリル基 、4'ーメチルビフェニルイル基、4"ーtーブチルーpーターフェニルー4ー イル基、フルオランテニル基、フルオレニル基、スピロビフルオレンからなる1 価の基、パーフルオロフェニル基、パーフルオロナフチル基、パーフルオロアン トリル基、パーフルオロビフェニルイル基、9-フェニルアントラセンからなる 1価の基、9-(1'-ナフチル)アントラセンからなる1価の基、9-(2' ーナフチル) アントラセンからなる 1 価の基、 6 - フェニルクリセンからなる 1 価の基、9- [4-(ジフェニルアミノ)フェニル]アントラセンからなる1価 の基等が挙げられ、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ターフェニル基、 9- (10-フェニル) アントリル基、9- [10- (1'-ナフチル)] アン トリル基、9-[10-(2'-ナフチル)]アントリル基等が好ましい。

[0012]

Arlの置換もしくは無置換のヘテロアリール基の例としては、ピローリル基、フリル基、チエニル基、シローリル基、ピリジル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾフリル基、イミダゾリル基、ピリミジル基、カルバゾリル基、セレノフェニル基、オキサジアゾリル基、トリアゾーリル基等が挙げられ、ピリジル

基、キノリル基、イソキノリル基が好ましい。

[0013]

一般式 (1) において、 Ar^2 は、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim60$ (好ましくは核炭素数 $6\sim40$) のアリール基、置換もしくは無置換の 核炭素数 $3\sim60$ (好ましくは核炭素数 $3\sim40$) のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim20$ (好ましくは炭素数 $1\sim6$) のアルキル基、又は 置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim20$ (好ましくは炭素数 $1\sim6$) のアルコキシ 基である。

 $A r^2$ の置換もしくは無置換のアリール基の例としては、前記 $A r^1$ と同様のものが挙げられる。

 $A r^2$ の置換もしくは無置換のヘテロアリール基の例としては、前記 $A r^1$ と同様のものが挙げられる。

[0014]

Ar² の置換もしくは無置換のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基 、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、 t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチ ル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基 、2-ヒドロキシイソブチル基、1,2-ジヒドロキシエチル基、1,3-ジヒ ドロキシイソプロピル基、2,3-ジヒドロキシーt-ブチル基、1,2,3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロ エチル基、2-クロロイソブチル基、1,2-ジクロロエチル基、1,3-ジク ロロイソプロピル基、2,3-ジクロローt-ブチル基、1,2,3-トリクロ ロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2 ープロモイソブチル基、1,2-ジブロモエチル基、1,3-ジブロモイソプロ ピル基、2,3-ジブロモーt-ブチル基、1,2,3-トリブロモプロピル基 、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソ プチル基、1,2-ジョードエチル基、1,3-ジョードイソプロピル基、2, 3-ジョードー t ープチル基、1,2,3-トリョードプロピル基、アミノメチ ル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1

、2-ジアミノエチル基、1、3-ジアミノイソプロピル基、2、3-ジアミノー tーブチル基、1,2、3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1ーシアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1,2-ジシアノエチル基、1、3-ジシアノイソプロピル基、2、3-ジシアノー tーブチル基、1,2、3-トリシアノプロピル基、二トロメチル基、1ーニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソプチル基、1,2ージニトロエチル基、1、3-ジニトロイソプロピル基、2、3-ジニトロー tーブチル基、1,2、3-トリニトロプロピル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロペキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、1ーアダマンチル基、2ーアダマンチル基、1ーノルボルニル基、2ーノルボルニル基等が挙げられ、メチル基、エチル基、tーブチル基が好ましい。

[0015]

 Ar^2 の置換もしくは無置換のアルコキシ基はOYで表される基であり、Yの例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル 基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシ ル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシ エチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1,2-ジ ヒドロキシエチル基、1,3-ジヒドロキシイソプロピル基、2,3-ジヒドロ キシーt-ブチル基、1,2,3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基 、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1,2 ージクロロエチル基、1,3-ジクロロイソプロピル基、2,3-ジクロローt ープチル基、1,2,3ートリクロロプロピル基、プロモメチル基、1ープロモ エチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1,2-ジブロモエ チル基、1,3-ジブロモイソプロピル基、2,3-ジブロモーt-ブチル基、 1, 2, 3-トリプロモプロピ ル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、 2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1,2-ジョードエチル基、1 , 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨードーtーブチル基、1, 2, 3 - トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエ チル基、2-アミノイソプチル基、1,2-ジアミノエチル基、1,3-ジアミ

ノイソプロピル基、2,3ージアミノー t ーブチル基、1,2,3ートリアミノプロピル基、シアノメチル基、1ーシアノエチル基、2ーシアノイソブチル基、1,2ージシアノエチル基、1,3ージシアノイソプロピル基、2,3ージシアノー t ーブチル基、1,2,3ートリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1ーニトロエチル基、2ーニトロエチル基、2ーニトロイソブチル基、1,2ージニトロエチル基、1,3ージニトロイソプロピル基、2,3ージニトロー t ーブチル基、1,2,3ートリニトロプロピル基等が挙げられ、、メチル基、エチル基、t ーブチル基が好ましい。

[0016]

ただし、一般式(1)において、 Ar^1 及び Ar^2 のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 $10\sim60$ の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim60$ のモノヘテロ縮合環基である。

[0017]

一般式 (1) の L^1 及び L^2 は、それぞれ独立に、単結合、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim 6$ 0(好ましくは核炭素数 $6\sim 4$ 0)のアリーレン基、置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim 6$ 0(好ましくは核炭素数 $3\sim 4$ 0)のヘテロアリーレン基、又は置換もしくは無置換のフルオレニレン基である。

 L^1 及び L^2 の置換もしくは無置換のアリーレン基の例としては、前記 Ar^1 と同様のアリール基からさらに水素原子を除き 2 価の基としたものが挙げられる

 L^1 及び L^2 の置換もしくは無置換のヘテロアリーレン基の例としては、前記 Ar^1 と同様のヘテロアリール基からさらに水素原子を除き 2 価の基としたものが挙げられる。

[0018]

また、一般式(1)において、 L^1 及び/又は L^2 が、

【化10】

からなる群から選ばれる基であると好ましい。これは、下記一般式 (2) ~ (3) についても同様である。

[0019]

さらに、一般式(1)において、前記 Ar^1 が、下記一般式(4)~(13)で表される基であると好ましい。これは、下記一般式(2)~(3)についても同様である。

【化11】

(式中、式中、R 1 ~ 1 R 92 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 1 20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 1 ~ 1 20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 1 2~ 1 80のジアリールアミノ基、置換もしくは無置換の核炭素数 1 2~ 1 80のジアリールアミノ基、置換もしくは無置換の核炭素数 1 8~ 1 2

0のジアリールアミノアリール基、 L^3 が、単結合及び

【化12】

からなる群から選ばれる基である。)

[0020]

一般式 (1) のRは、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数 $6\sim60$ のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数 $3\sim60$ のヘテロアリール基、置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim20$ のアルキル基、又は置換もしくは無置換の炭素数 $1\sim20$ のアルコキシ基である。

Rの置換もしくは無置換のアリール基の例としては、前記 Ar^1 と同様のものが挙げられる。

Rの置換もしくは無置換のヘテロアリール基の例としては、前記 Ar^1 と同様のものが挙げられる。

Rの置換もしくは無置換のアルキル基の例としては、前記 Ar^2 と同様のものが挙げられる。

Rの置換もしくは無置換のアルコキシ基の例としては、前記 Ar^2 と同様のものが挙げられる。

[0021]

また、nは $0\sim5$ の整数であり、 $0\sim3$ であると好ましく、nが2以上の場合、複数のRは同一でも異なっていてもよく、また、隣接する複数のR基同士で結合して、炭素環式脂肪族環又は炭素環式芳香族環を形成していてもよい。

炭素環式脂肪族環としては、シクロペンタン、シクロヘキサン等の環が挙げられる。

炭素環式芳香族環としては、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン等の環が挙げられる。

[0022]

- 一般式(2)において、 $A^1 \sim A^3$ は、それぞれ独立に、前記と同様である。
- 一般式 (2) において、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、前記と同様であり、 Ar^1 及び Ar^2 のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 10 ~ 60 の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3 ~ 60 のモノヘテロ縮合環基である。
 - 一般式(2) において、 ${\sf L}^1$ 及び ${\sf L}^2$ は、それぞれ独立に、前記と同様である
 - 一般式 (2) において、R は、一般式 (1) のR と同様である。

[0023]

- 一般式 (3) において、 $A^1 \sim A^2$ は、それぞれ独立に、前記と同様である。
- 一般式 (3) において、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、前記と同様であり、 Ar^1 及び Ar^2 のいずれか一方は、置換もしくは無置換の核炭素数 10 ~ 60 の縮合環基、又は置換もしくは無置換の核炭素数 3 ~ 60 のモノヘテロ縮合環基である。
 - 一般式(3)において、 ${f L}^1$ 及び ${f L}^2$ は、それぞれ独立に、前記と同様である
- 一般式 (3) において、R' 及びR''は、それぞれ独立に、一般式 (1) のR と同様であり、R' 及びR''は同一でも異なっていてもよい。

[0024]

本発明の一般式(1)~(3)で表される含窒素複素環誘導体の具体例を以下 に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

なお、下記表中、「\」は単結合を表す。

【化13】

Ar¹

 $\mathbf{L}^{\mathbf{1}}$

L²

Ar²

1-1

\

2

\

M

3

\

4

\

5

\

0

6

\

0

7

\

0

8

\

20

[0025]

【化14】

	Ar ¹	L¹	L ²	Ar ²
2-1		_		
2		_	Q	
3		\		
4		~		Ha
5		_	Q	
6		_	Q	
7	Q	_	Q	fo
8		_		
9		_		
10	Q			
11		_	Q	Pao
12	Q	_	Q	Parc

[0026]

【化15】

	Ar ¹	L ¹	L ²	Ar ²
3-1		_		
2		_		
3		_		
4		_		
5		_		
6		_		
7		_		
8		_		
9 \$				
10		_		

[0027]

【化16】

	Ar ¹	L ¹	L ²	Ar ²
4-1			<i>/</i>	\bigcirc
2				
3			/	
4			/	
5			/	
6				
7			. /	
8			/	

[0028]

【化17】

	Ar ¹	L ¹	L ²	Ar ²
5-1		Q		
2		Q	\	
3			`	
4	Han	Q	`	
5			\	
6		Q	\	Q
7	fo	Q	\	
8		0.	`	
9		Q	_	
10		Q	`	
11	Popo	Q	_	Q
12	Pano Bono	Q	_	. 🔍

[0029]

【化18】

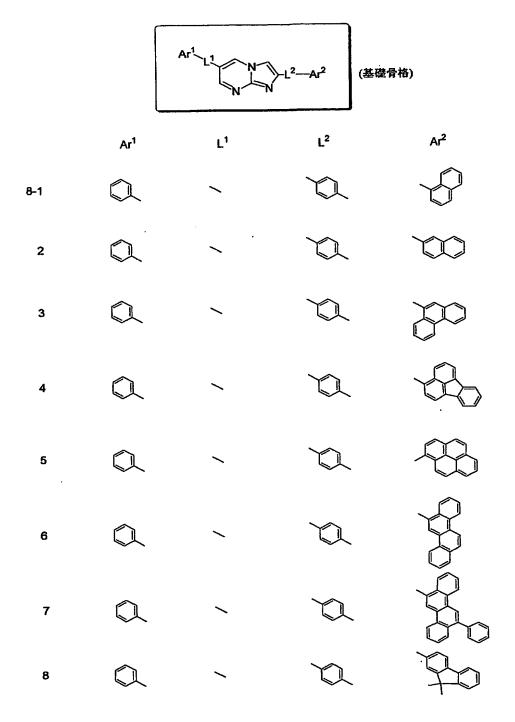
	Ar ¹	L ¹	L ²	Ar ²
6-1		O	/	
2			/	
3		\Diamond	/	
4			/	Jo
5			/	
6			/	
7			/	
8			/	
9			/	
10		\Box	/	

[0030]

【化19】

[0031]

【化20】



[0032]

【化21】

	Ar ¹	L ¹	L ²	Ar ²
9-1	Q	_		
2	Q	\		
3		`	Q	
4		\	Q	Pao
5		`	Q	
6	Q	_	Q	
7	Q	_	Q	
8		_		
9	Q	\	Q	
10		_		HW
11		_	Q	fo
12	Q	`	Q	Pao

[0033]

【化22】

	Ar ¹	L¹	L ²	Ar ²
10-1		_		
2		_		
3		_	\Diamond	
4		_		
5		_		
6		_		
7	\$	\		
8		_		
9 {		_		
10		_		

[0034]

【化23】

	Ar ¹	L ¹	L ²	Ar ²
11-1			/	
2		N.	/ .	
3			/	
4			/	
5			/	
6				
7			/	
8		N.	/	

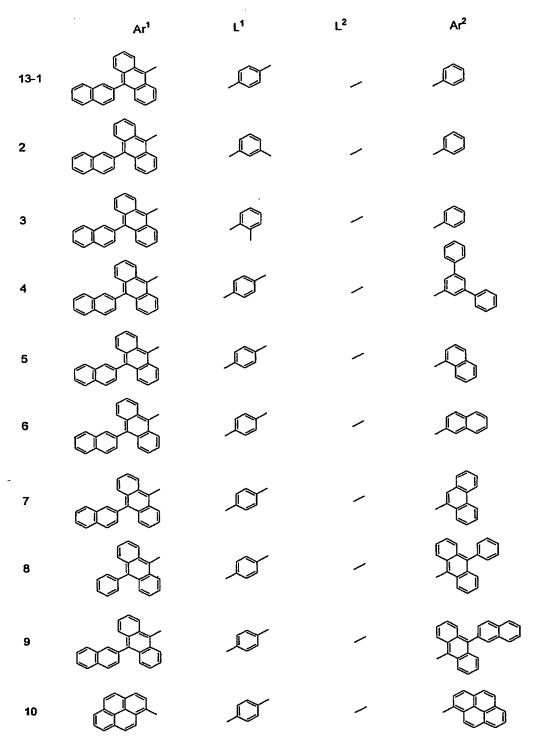
[0035]

【化24】

	Ar ¹	L ¹	L ²	Ar ²
12-1		Q	\	
2		Q	\	
3		Q	\	
4	Hoo	Q	\	Q
5	Ho	Q	_	
6		Q	\	
7	fo	Q	\	
8		Q	_	
9	Ja,			
10		Q	`	
11			_	Q
12	Pao	Q	_	

[0036]

【化25】



[0037]

【化26】

[0038]

これら一般式 (1) ~ (3) のいずれかで表される含窒素複素環誘導体は、高い電子注入・輸送性能を有し、有機EL素子用材料として有用である。

次に、本発明の有機EL素子について説明する。

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層

の少なくとも1層が、前記一般式(1)~(3)のいずれかで表される本発明の 含窒素複素環誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する。

本発明の含窒素複素環誘導体は、発光帯域に含有されていると好ましく、発光 層に含有されているとさらに好ましい。

また、前記含窒素複素環誘導体が、電子注入材料及び/又は電子輸送材料として用いられていると好ましく、前記含窒素複素環誘導体を含有する層が、還元性ドーパントを含有するとさらに好ましい。前記含窒素複素環誘導体を含有する層としては、発光層、電子注入層、電子輸送層等が挙げられる。

前記還元性ドーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ土類金属のハロゲン化物、希土類金属の酸化物、希土類金属のアロゲン化物、アルカリ土類金属の有機錯体、アルカリ土類金属の有機錯体及び希土類金属の有機錯体の中から選ばれる少なくとも一種類であると好ましい。

[0039]

アルカリ金属としては、Na(仕事関数: 2.36 eV)、K(仕事関数: 2.28 eV)、Rb(仕事関数: 2.16 eV)、Cs(仕事関数: 1.95 eV)等が挙げられる。

アルカリ土類金属としては、Ca(仕事関数: 2.9 e V)、Sr(仕事関数: 2.0~2.5 e V)、Ba(仕事関数: 2.52 e V)等が挙げられる。希土類金属としては、Sc、Y、Eu、Tb、Ce等が挙げられる。

アルカリ金属の酸化物としては、 Li_2O 、LiO、NaO等が挙げられる。 アルカリ金属のハロゲン化物としては、LiF、NaF、KF、LiCI、KCI、NaCI 等が挙げられる。

アルカリ土類金属の酸化物としては、CaO、BaO、SrO、BeO等が挙 げられる。

アルカリ土類金属のハロゲン化物としては、 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 及び BeF_2 といったフッ化物や、フッ化物以外のハロゲン化物が挙げられる。

[0040]

好ましい還元性ドーパントとしては、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属や、Ca、Sr、及びBa等のアルカリ土類金属が挙げられ、仕事関数が2.9eV以下のものが特に好ましい。これらのうち、より好ましい還元性ドーパントは、K、Rb及びCsからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、Rb又はCsであり、最も好ましのはCsである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。また、仕事関数が2.9eV以下の還元性ドーパントとして、これら2種以上のアルカリ金属の組合わせも好ましく、特に、Csを含んだ組み合わせ、例えば、CsとNa、CsとK、CsとRb又はCsとNaとKとの組み合わせであることが好ましい。Csを組み合わせて含むことにより、還元能力を効率的に発揮することができ、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

[0041]

以下、本発明の有機EL素子の素子構成について説明する。 本発明の有機EL素子の代表的な素子構成としては、

- (1) 陽極/発光層/陰極
- (2) 陽極/正孔注入層/発光層/陰極
- (3)陽極/発光層/電子注入層/陰極
- (4) 陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極
- (5)陽極/有機半導体層/発光層/陰極
- (6) 陽極/有機半導体層/電子障壁層/発光層/陰極
- (7) 陽極/有機半導体層/発光層/付着改善層/陰極
- (8) 陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子注入層/陰極
- (9) 陽極/絶縁層/発光層/絶縁層/陰極
- (10) 陽極/無機半導体層/絶縁層/発光層/絶縁層/陰極
- (11) 陽極/有機半導体層/絶縁層/発光層/絶縁層/陰極
- (12) 陽極/絶縁層/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/絶縁層/陰極
- (13)陽極/絶縁層/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子注入層/陰極などの構造を挙げることができる。

これらの中で通常 (8) の構成が好ましく用いられるが、もちろんこれらに限 定されるものではない。

有機EL素子は、通常透光性の基板上に作製する。この透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、その透光性については、400~700nmの可視領域の光の透過率が50%以上であるものが望ましく、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。

[0042]

このような透光性基板としては、例えば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に 用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルフォン樹脂などの板か挙げられる。

陽極としては、仕事関数の大きい(4 e V 以上)金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属,CuI,ITO(インジウムチンオキシド), SnO_2 ,ZnO,In-Zn-Oなどの導電性材料が挙げられる。この陽極を形成するには、これらの電極物質を、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることができる。この陽極は、発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくなるような特性を有していることが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 Ω / \square 以下のものが好ましい。さらに、陽極の膜厚は、材料にもよるが通常10nm 1μ m、好ましくは $10\sim200$ nmの範囲で選択される。

[0043]

陰極としては、仕事関数の小さい(4 e V以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム,ナトリウムーカリウム合金、マグネシウム,リチウム,マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム, A 1 / L i

2 O, A 1 / L i O2 , A 1 / L i F, アルミニウム・リチウム合金, インジウム, 希土類金属などが挙げられる。

この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

ここで、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は数百 Ω / \square 以下が好ましく、さらに、膜厚は通常10nm \sim 1 μ m、好ましくは50 \sim 200nmである。

[0044]

本発明の有機E L 素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に、カルコゲナイド層、ハロゲン化金属層又は金属酸化物層 (以下、これらを表面層ということがある。)を配置するのが好ましい。具体的には、発光層側の陽極表面にケイ素やアルミニウムなどの金属のカルコゲナイド (酸化物を含む)層を、また、発光層側の陰極表面にハロゲン化金属層又は金属酸化物層を配置するのがよい。これにより、駆動の安定化を図ることができる。

[0045]

上記カルコゲナイドとしては、例えばSiOx ($1 \le X \le 2$), AlOx ($1 \le X \le 1.5$), SiON, SiAlON などが好ましく挙げられ、ハロゲン化金属としては、例えばLiF, MgF_2 , CaF_2 , フッ化希土類金属などが好ましく挙げられ、金属酸化物としては、例えば Cs_2O , Li_2O , MgO, SrO, BaO, CaO などが好ましく挙げられる。

[0046]

さらに、本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に電子注入・輸送材料と還元性ドーパントの混合領域又は正孔注入・輸送材料と酸化性ドーパントの混合領域を配置するのも好ましい。このようにすると、電子注入・輸送材料が還元され、アニオンとなり混合領域がより発光層に電子を注入、伝達しやすくなる。また、正孔注入・輸送材料は酸化され、カチオンとなり混合領域がより発光層に正孔を注入、伝達しやすくなる。好ましい酸化性ドーパントとしては、各種ルイス酸やアクセプター化合物が

ある。好ましい還元性ドーパントとしては、前述したようなものが挙げられる。

本発明の有機EL素子においては、発光層は、

①注入機能;電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、 陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能

②輸送機能;注入した電荷(電子と正孔)を電界の力で移動させる機能

③発光機能;電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能 を有する。

[0047]

この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

また特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により 薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

[0048]

次に、正孔注入・輸送層は、発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常 $5.5 \,\mathrm{e\,V}$ 以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6 \,\mathrm{V}$ / c mの電界印加時に、少なくとも $10^{-6} \,\mathrm{c\,m^2}$ / V・秒であるものが好ましい。このような材料としては、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機 E L 素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

そして、この正孔注入・輸送層を形成するには、正孔注入・輸送材料を、例え

ば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化すればよい。この場合、正孔注入・輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は $5\,n\,m\sim5\,\mu\,m$ である。

[0049]

次に、電子注入・輸送層は、発光層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。本発明の含窒素複素環誘導体は、高い電子注入・輸送性能を有するため電子注入材料として極めて有用である

本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、電子注入・輸送層に、本発明の含窒素複素環誘導体以外の他の発光材料を含有させてもよく、また、本発明の含窒素複素環誘導体を含む電子注入・輸送層に、他の公知の材料を含む電子注入・輸送層を積層してもよい。

[0050]

また、一般に、超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素 欠陥が生じやすい。これを防止するために、一対の電極間に絶縁性の薄膜層を挿 入しても良い。

絶縁層に用いられる材料としては、例えば、酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネシウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。これらの混合物や積層物を用いてもよい。

[0051]

次に、本発明の有機EL素子を作製する方法については、例えば上記の材料及び方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、及び必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

[0052]

以下、透光性基板上に、陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極が順次 設けられた構成の有機EL素子の作製例について説明する。

まず、適当な透光性基板上に、陽極材料からなる薄膜を 1 μ m以下、好ましくは 1 0~2 0 0 n mの範囲の膜厚になるように、蒸着法あるいはスパッタリング法により形成し、陽極とする。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物(正孔注入層の材料)、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度 5 0~4 5 0 ℃、真空度 1 0-7~1 0-3 t o r r、蒸着速度 0.01~50 n m/秒、基板温度 - 5 0~3 0 0 ℃、膜厚 5 n m~5 μ mの範囲で適宜選択することが好ましい。

[0053]

次に、この正孔注入層上に発光層を設ける。この発光層の形成も、本発明に係る発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピンコート法、キャスト法等の方法により、発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層の形成と同様な条件範囲の中から選択することができる。膜厚は10~40nmの範囲が好ましい。

[0054]

次に、この発光層上に電子注入層を設ける。この場合にも正孔注入層、発光層 と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸 着条件は正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

そして、最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし、下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

以上の有機EL素子の作製は、一回の真空引きで、一貫して陽極から陰極まで

作製することが好ましい。

[0055]

この有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を一の極性にして、3~40 Vの電圧を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加した場合には、陽極が+、陰極が一の極性になった時のみ均一な発光が観測される。この場合、印加する交流の波形は任意でよい。

[0056]

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例 によってなんら限定されるものではない。

実施例1 (化合物2-7の合成)

(1) 2-(4-プロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの合成 2-アミノ-5-プロモピリジン 5.0g (29mmol)、フェニルボロン酸 3.6g(30mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム0.67g を1,2-ジメトキシエタン90ミリリットルに溶かし、2.0M炭酸ナトリウム水溶液 45 ミリリットルを加え、6時間加熱環流した。反応終了後、酢酸エチルに溶かし、ろ過した後、水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、粗5-フェニル-2-アミノ-ピリジン4.0gを得た。

得られた粗5-フェニル-2-アミノ-ピリジンと2, 4'-ジプロモアセトフェノン6. 5 g (23 mmol)をエタノール 50 ミリリットルに溶かし、炭酸水素ナトリウム3. 7g を加え、6 時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、2-(4-プロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン3. 1g (収率31%)を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]- 6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物2-7)の合成

2-(4-プロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン 4.0g (11mmo1)、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸 4.0g(11mmo1)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム0.27g を1,2-ジメトキシエタン40ミリリ

ットルに溶かし、2.0M炭酸ナトリウム水溶液 18 ミリリットルを加え、7時間加熱環流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、4.9g (収率76%) の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、分子量572.23に対し、m/e=572 であり、目的物であることを確認した。

[0057]

実施例2 (化合物3-3の合成)

(1) 2-(4-プロモ-フェニル)- 6-ビフェニル-2-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン の合成

実施例1の(1)において、フェニルボロン酸の代わりに、2-ビフェニルボロン酸を用いた以外は同様の操作により、2-(4-ブロモ-フェニル)- 6-ビフェニル-2-イル-イミダゾ[1,2-a] ピリジン4.0g(収率54%)を得た。

(2) 2-[4-(10-+79 + 2-4 + 2

実施例1の(2)において、2-(4-プロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの代わりに、2-(4-プロモ-フェニル)-6-ピフェニル-2-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、3.7g(収率91%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、分子量648.26に対し、m/e=648であり、目的物であることを確認した。

[0058]

実施例3 (化合物3-4の合成)

(1) 2-(4-ブロモ-フェニル)- 6-[1,1';3',1'']ターフェニル-5'-イル-イミダ ゾ[1,2-a]ピリジンの合成

実施例1の(1)において、フェニルボロン酸の代わりに、[1,1';3',1'']ターフェニルボロン酸を用いた以外は同様の操作により、2-(4-プロモ-フェニル)-6-[1,1';3',1'']ターフェニル-5'-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン6.3g(収率73%)を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]- 6-[1,1';3',1'']ターフェニル-5'-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物 3 - 4)の合成

実施例1の(2)において、2-(4-プロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの代わりに、2-(4-プロモ-フェニル)-6-[1,1';3',1'']ターフェニル-5'-4ル-4ミダゾ[1,2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、2.8g(収率69%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、分子量724.29に対し、m/e=724であり、目的物であることを確認した。

[0059]

実施例4 (化合物3-5の合成)

(1) 2-(4-プロモ-フェニル)- 6-ナフタレン-1-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン の合成

実施例1の(1)において、フェニルボロン酸の代わりに、1-ナフタレンボロン酸を用いた以外は同様の操作により、2-(4-ブロモ-フェニル)-6-ナフタレン-1-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン9.2g(収率80%)を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]- 6-ナフタレン-1-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物3-5)の合成

実施例 1 の(2)において、2-(4-プロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの代わりに、2-(4-プロモ-フェニル)-6-ナフタレン-1-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、4.3g(収率90%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、分子量622.24に対し、m/e=622 であり、目的物であることを確認した。

[0060]

実施例5 (化合物3-6の合成)

(1) 2-(4-ブロモ-フェニル)- 6-ナフタレン-2-イル-イミダゾ[1,2-a] ピリジンの合成

実施例1の(1)において、フェニルボロン酸の代わりに、2-ナフタレンボロン酸を用いた以外は同様の操作により、2-(4-ブロモ-フェニル)-6-ナフタレン-2-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン9.9g(収率86%)を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]- 6-ナフタレン-2-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物3-6)の合成

実施例1の(2)において、2-(4-プロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,

2-a]ピリジンの代わりに、2-(4-プロモ-フェニル)-6-ナフタレン-2-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンを用いた以外は同様の操作により、3.6g(収率83%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、分子量622.24に対し、m/e=622であり、目的物であることを確認した。

[0061]

実施例6 (化合物3-7の合成)

(1) 2-(4-ブロモ-フェニル)- 6-フェナントレン-9-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの合成

実施例1の(1)において、フェニルボロン酸の代わりに、9-フェナントレンボロン酸を用いた以外は同様の操作により、2-(4-ブロモ-フェニル)-6-フェナントレン-9-イル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン7.3g(収率95%)を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]- 6-フェ ナントレン-9-イル-イミダゾ[1,2-a] ピリジン(化合物3-7)の合成

実施例 1 の (2) において、2-(4-プロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a] ピリジンの代わりに、<math>2-(4-プロモ-フェニル)-6-フェナントレン-9-イル-イミダゾ[1,2-a] ピリジンを用いた以外は同様の操作により、<math>2.7g(収率73%) の 黄色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、分子量672.26に対し、m/e=672 であり、目的物であることを確認した。

[0062]

実施例7 (化合物7-8の合成)

(1) 2-(4-ブロモ-フェニル)-6,8-ジフェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジンの合成 2-アミノ-3,5-ジブロモピリジン 5.0g (20mmol)、フェニルボロン酸 5.0g(41m mol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム0.92g を1,2-ジメトキシエタン130 ミリリットルに溶かし、2.0M炭酸ナトリウム水溶液 62 ミリリットルを加え、6時間加熱環流した。反応終了後、酢酸エチルに溶かし、ろ過した後、水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、粗3,5-ジフェニル-2-アミノ-ピリジン8.9gを得た。

得られた粗3,5-ジフェニル-2-アミノ-ピリジンと2,4'-ジプロモアセトフェノン5.5 g (20 mmol)をエタノール 80 ミリリットルに溶かし、炭酸水素ナトリウ

ム3.0gを加え、7時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、 2-(4-プロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン6.9g(収率82%)を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]- 6,8-ジフェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリジン(化合物 7 - 8) の合成

実施例 1 の (2) において、2-(4-ブロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1, 2-a] ピリジンの代わりに、2-(4-ブロモ-フェニル)-6, 8-ジフェニル-イミダゾ[1, 2-a] ピリジンを用いた以外は同様の操作により、3.2g(収率86%) の黄色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、分子量648.26に対し、m/e=648 であり、目的物であることを確認した。

[0063]

実施例8 (化合物9-7の合成)

(1) 2-(4-ブロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリミジンの合成 2-アミノ-5-ブロモピリジン 5.5g (32mmol)、フェニルボロン酸 4.3g(35mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム0.80g を1,2-ジメトキシエタン 100ミリリットルに溶かし、2.0M炭酸ナトリウム水溶液 50 ミリリットルを加え、8 時間加熱環流した。反応終了後、ろ過した後、有機層を水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去し、粗5-フェニル-2-アミノ-ピリミジン6.2g を得た。

得られた粗5-フェニル-2-アミノ-ピリミジンと2,4'-ジブロモアセトフェノン8.0g(29 mmol)、をエタノール 100ミリリットルに溶かし、炭酸水素ナトリウム3.7gを加え、3 時間加熱還流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノールで洗浄し、 2-(4-ブロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a] ピリミジン5.4g(収率49%)を得た。

(2) 2-[4-(10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-イル)-フェニル]-6- フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリミジン(化合物9-7)の合成

2-(4-プロモ-フェニル)-6-フェニル-イミダゾ[1,2-a]ピリミジン 3.0g (8.6mm ol) 、10-ナフタレン-2-イル-アントラセン-9-ボロン酸 3.0g (8.6mmol)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム0.20g を1,2-ジメトキシエタン30ミ

リリットルに溶かし、2.0 M炭酸ナトリウム水溶液13 > 1リリットルを加え、7 時間加熱環流した。反応終了後、ろ過し、得られた結晶を水、メタノール、トルエンで洗浄し、3.0g(収率62%)の黄白色固体を得た。このものは、マススペクトル(MS)分析の結果、分子量573.22に対し、m/e=573 であり、目的物であることを確認した。

[0064]

実施例9 (有機EL素子の作製)

25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板(ジオマティック社製)をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に、前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmのN,N'ービス(N,N'ージフェニルー4ーアミノフェニル)ーN,Nージフェニルー4,4'ージアミノー1,1'ービフェニル膜(TPD232膜)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このTPD232膜は、第一の正孔注入層(正孔輸送層)として機能する。続けて、このTPD232膜上に、膜厚20nmの4,4'ービス[Nー(1ーナフチル)ーNーフェニルアミノ]ビフェニル膜(NPD膜)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このNPD膜は第2の正孔注入層(正孔輸送層)として機能する。さらに、NPD膜上に、膜厚40nmで4',4"ービス(2,2ージフェニルビニル)ー9,10ージフェニルアントラセン(DPVDPAN)を抵抗加熱蒸着により成膜した。このDPVDPAN膜は、発光層として機能する。

次に、このDPVDPAN膜上に膜厚10nmの前記化合物2-7を電子注入材料として蒸着により成膜した。この化合物2-7膜は、電子注入層として機能する。この後、Li(Li源: サエスゲッター社製)とを二元蒸着させ、電子注入層又は陰極として化合物2-7:Li膜を成膜速度1.5Å/sec: 1Å/minで膜厚: 10nm形成した。この化合物: 2-7:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を膜厚: 130nm形成し有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子について、表1に記載の電圧及び電流密度にて発光輝度、発光効率、色度を測定した結果及び発光色を表1に示す。

[0065]

実施例10~12 (有機EL素子の作製)

実施例9において、化合物2-7の代わりに表1に記載の化合物を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子について、表1に記載の電圧及び電流密度にて発光輝度 、発光効率、色度を測定した結果及び発光色を表1に示す。

[0066]

比較例1 (有機EL素子の作製)

実施例 9 において、化合物 2-7 の代わりに8-ビドロキシキノリンのアルミニウム錯体(A 1 q)を用いた以外は同様にして有機 E L 素子を作製した。

得られた有機EL素子について、表1に記載の電圧及び電流密度にて発光輝度 、発光効率、色度を測定した結果及び発光色を表1に示す。

比較例2 (有機EL素子の作製)

実施例9において、化合物2-7の代わりに、特開2001-6887号公報に記載の 下記化合物Aを用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子について、表1に記載の電圧及び電流密度にて発光輝度、発光効率、色度を測定した結果及び発光色を表1に示す。

【化27】

[0067]

【表1】

表 1

	電子注入材料	電圧	電流密度		発光効率	色度	発光色
ł .	の種類	(V)	(mA/cm²)	(nit)	(cd/A)		
実施例9	化合物2-7	3.8	2.8	192	6.8	(0.146,0.157)	青
実施例10	化合物3-5	3.8	3.1	208	6.6	(0.144,0.152)	青
実施例11	化合物3-6	4.0	2.5	150	6.1	(0.147,0.161)	青
	化合物7-8	3.3	2.2	167	7.4	(0.150,0.170)	青
天心的一名	Ala	6.0	5.2	190	3.8	(0.149, 0.164)	青
比較例1			3.2	135	4.2	(0.144, 0.144)	青
比較例2	化合物A	7.0	3.2	100	7.6	(0.111,0.171)	

[0068]

表1より、本発明の含窒素複素環誘導体を電子注入材料として用いた実施例9 ~12の有機EL素子は、比較例1及び2に比べはるかに低電圧でありながら、 発光輝度及び発光効率が高い。

[0069]

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、本発明の含窒素複素環誘導体及びそれを用いた 有機EL素子は、低電圧でありながら、高い発光輝度を維持しつつ、発光効率が 極めて高い。したがって、有機EL素子の消費電力を削減でき、有機EL素子と して実用性が高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低電圧で高い発光効率が可能な有機エレクトロルミネッセンス素子、及びそれを実現する含窒素複素環誘導体を提供する。

【解決手段】 特定構造の含窒素複素環誘導体、並びに陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記含窒素複素環誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【選択図】 なし

特願2003-005184

出願人履歴情報

識別番号

[000183646]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名

1990年 8月 8日 新規登録 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号 出光興産株式会社